

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-54485

⑤ Int. Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	④ 公開 昭和63年(1988)3月8日
C 09 K 3/00	1 0 3	D-6683-4H	
A 61 K 7/00		7306-4C	
	3 3 4	A-6742-4C	
C 08 K 47/00	KAH	B-6845-4J	
3/36	CAM		
9/04	KCP	A-6845-4J	
// C 08 J 3/20		Z-8115-4F	審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑭ 発明の名称 粉体の流動性向上剤

⑮ 特 願 昭61-198381

⑯ 出 願 昭61(1986)8月25日

⑰ 発 明 者 小 林 秀 樹 千葉県市原市西広字上神台426-14
 ⑱ 出 願 人 トーレ・シリコン株 東京都中央区日本橋室町2丁目8番地
 式会社

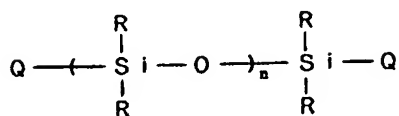
明 細 書

1. 発明の名称

粉体の流動性向上剤

2. 特許請求の範囲

1 - 概 式



(式中、Rは一価炭化水素基であり、nは1～15の整数であり、Qはハロゲン原子、水酸基または-O R¹であり、R¹は一価炭化水素基である)で表わされるジオルガノシロキサンオリゴマーにより疎水化処理され、

BET法比表面積 180±100 m²/g

炭素含有量 5±3 重量%

見掛け密度 75±35 g/ℓ

1.5gの試料を3.4Kg/cm²

の圧力下に4分間おいたときの

圧縮密度 200±35 g/cm³

シラノール滴定量 1.0±1.0 mℓ

(ここでシラノール滴定量は、2.0gの試料を25mℓのエタノールと75mℓの20重量% NaCl水溶液との混合液に分散させてなる分散液のPHを4.0から9.0に変えるのに必要な0.1N-水酸化ナトリウム水溶液の滴定量を意味している)を有するシリカ系微粉末であることを特徴とする、粉体の流動性向上剤。

2 シリカ系微粉末がフュームドシリカである
 特許請求の範囲第1項記載の流動性向上剤。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、粉体の流動性向上剤に関し、詳しくは疎水化処理されたシリカ系微粉末からなる、粉体の流動性向上剤に関する。

〔従来の技術〕

シリカ微粉末は、多くの工業分野で粉体の固化を防止し、流動性を増大させるために、使用されてきた。例えば、肥料、食品、医薬

品、化粧品、粉末消火剤、セラミックス微粉体、顔料、粉末塗料、有機樹脂粉末等の粉体に添加され、流動性を改善するのに使用されている。

粉体状製品は、その化学成分や使用方法に関係なく、凝集しケーキ状になる傾向がある。従って、このような製品の包装、貯蔵等の取扱いには困難を伴う。従来、このような粉体状製品の流動性向上剤としては、シリカ微粉末やケイ酸塩微粉末が知られており、特に気相法で得られたフュームドシリカが知られている。

シリカ微粉末、特にフュームドシリカは、粒子の径が非常に小さく、粒度分布が狭く、かさ密度が非常に小さいという、流動性向上剤として有利な特徴を有している。しかしながら、親水性であるために、粉体に添加混合後、長期間貯蔵すると、空気中の湿気を吸着して、互いに付着し合い、粉体の流動性が低下するという欠点があった。

そこで、高度な処理を行なうために、揮発したジメチルジクロルシランの蒸気を冷却器で凝縮し、還流させて処理する方法が知られている。しかし、この方法や上記②や③の方法によると高度に疎水化処理することが可能であるが、シリカ微粉末の有する高い構造性が失われて、二次凝集が激しくなり、かさ密度が増大する傾向にある。従って、これを粉体の流動性向上剤として使用した場合には、粉体の貯蔵安定性は向上するが、流動性の向上は十分でないという欠点があった。

そこで、本発明者らは、従来の粉体の流動性向上剤の持つ欠点を解消すべく鋭意研究した結果、本発明に到達した。

本発明の目的は、粉体に添加した際に、粉体の流動性を大幅に向上させ、かつ長期間にわたって向上した流動性を保つことのできる粉体の流動性向上剤を提供することにある。

〔問題点の解決手段およびその作用〕

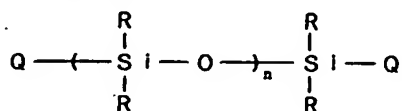
前記した本発明の目的は、

そこで、シリカ微粉末を表面処理して疎水化し、流動性の向上及び貯蔵中の固化を防止する試みが行なわれてきた。例えば、①シリカ微粉末をジメチルジクロルシランにより、流動懸垂状態で処理する方法（米国特許第3924029号明細書）、②シリカ微粉末を環状ジオルガノポリシロキサンと塩基系の触媒により、有機液体中でスラリー状にして処理する方法（米国特許第3334062号明細書）、③シリカ微粉末を少量の水とともにヘキサメチルジシラザンなどにより、機械的外力を作用させながら処理する方法（特開昭50-51494号公報）などが知られている。

〔発明が解決しようとしている問題点〕

しかし、上記①の方法は、処理剤の揮発性が高いために、高度に疎水化処理することが困難であり、粉体の流動性向上剤として使用された場合、依然、高温高湿下で吸湿し、貯蔵中に流動性が低下するという欠点があった。

一般式



（式中、Rは一価炭化水素基であり、nは1～15の整数であり、Qはハロゲン原子、水酸基または $-\text{OR}^1$ であり、 R^1 は一価炭化水素基である）で表わされるジオルガノシロキサンオリゴマーにより疎水化処理され、
 BET法比表面積 $180 \pm 100 \text{ m}^2/\text{g}$
 炭素含有量 $5 \pm 3 \text{ 重量}\%$
 見掛け密度 $7.5 \pm 3.5 \text{ g/cm}^3$
 1.5gの試料を3.4kg/cm²の圧力下に4分間おいたときの

圧縮密度 $200 \pm 35 \text{ g/cm}^3$
 シラノール滴定量 $1.0 \pm 1.0 \text{ ml}$

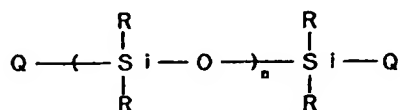
（ここでシラノール滴定量は、2.0gの試料を25mlのエタノールと75mlの20重量% NaCl水溶液との混合液に分散させてなる分散液のPHを4.0から9.0に変える

のに必要な0.1N-水酸化ナトリウム水溶液の滴定量を意味している)を有するシリカ系微粉末の採用によって達成される。

本発明の流動性向上剤を製造するのに使用されるシリカ系微粉末としては、フュームドシリカ、シリカアエロゲル、沈澱シリカが例示される。

粉体の流動性向上剤としての性能上、130~400 m^2/g のBET法比表面積を有するものが好ましい。

シリカ微粉末は、通常0.1~5重量%、場合によってはそれ以上の吸着水を含有することが知られている。この吸着水は、疎水化処理時にシリカの一次粒子から成る鎖状体の解離および再配列をひき起し、シリカ微粉末の有する高度の構造性を幾分低下させる。そのためシリカ微粉末の水分含有率は小さいことが好ましい。ましてや、特開昭50-51494で提案されている疎水化処理時の水の添加は避けるべきである。



(式中、Rは一価炭化水素基であり、nは1~15の整数であり、Qはハロゲン原子、水酸基または式OR¹であり、R¹は一価炭化水素基である)で表わされるシロキサンオリゴマーによって表面処理される。Rとしてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、フェニル基が例示される。同一分子中のRは、同じでも異なってもよい。R¹としてはRと同様なものが例示される。nは1~15の整数であり、nが0であると、疎水化率が劣り、nが16以上の場合には該シロキサンオリゴマー中の官能基Qの含有率が減少して、シリカ系微粉末の疎水化が困難となる。該シロキサンオリゴマーは、ハロゲン原子、水酸基、または式OR¹である官能基Qが、シリカ微粉末表面のシラノール基と縮合反応し、シリカ系微粉末表面と結合して、

したがって、水分含有率が小さく、大きなかさ容積を有する点で、フュームドシリカが好ましい。

フュームドシリカは、四塩化ケイ素のみから製造したものだけでなく、四塩化ケイ素と他の金属ハロゲン化物、例えば三塩アルミニウム、四塩化チタン等と併用して製造したシリカ微粉末と他の金属化合物微粉末と複合微粉末であってもよく、それらも包含する。

このようなシリカ系微粉末としては、例えば、以下の商品名で市販されているものがある。

日本アエロゾル株式会社製の Aerosil 130、200、300、380、TT 600、MOX 80、MOX 170；米国のキャボット社製の Cabosil M-5、MS-7、MS -75、HS-5、EH-5；西独のワッカーケミー社製の HDK N 20、V 15、T 30、T 40、などである。

これらシリカ系微粉末は、一般式

シリカ系微粉末を疎水化させる。

シリカ系微粉末に対する該シロキサンオリゴマーの使用量は、シリカ系微粉末の有する単位表面積当りのシラノール基数や、比表面積、Qの含有量などによって適宜かわるため、特に限定されないが、通常、シリカ系微粉末100重量部に対し、1~50重量部の範囲である。

該シロキサンオリゴマーでシリカ系微粉末を表面処理するには、例えばシリカ系微粉末に、該シロキサンオリゴマーを加え、均一になるまで混合して、加熱するという方法が採用される。あるいは、シリカ系微粉末を加熱下で、混合しながら、該シロキサンオリゴマーを加えるという方法でも良い。

この際に、全く混合状態に置かないで、加熱を行なった場合には、該シロキサンオリゴマーの蒸気圧が低いために、疎水化処理が不均一となる。一方、激しい混合状態にした場合、シリカ系微粉末の相互接触によって、構

造性が失われ、かさ密度が増大し、その結果、粉体の流動性向上能が低下する。従って、穏和な混合条件が好ましい。

また、好ましい加熱温度範囲は、100～200℃である。100℃未満では、シリカ系微粉末と該シロキサンオリゴマーの反応が完結しにくくなり、200℃を超える温度は不経済である。

しかして、該シロキサンオリゴマーを用いて上記好ましい条件でシリカ系微粉末を処理した場合には、該シロキサンオリゴマーの沸点が高く蒸気圧が小さいため、揮発により損失がなく、また、該シロキサンオリゴマーの反応性の高さによって、穏和な条件下において、高度に表面改質された疎水性シリカ系微粉末となり、加えて、シリカ系微粉末のかさ密度が増加することがない。

本発明の粉体の流動性向上剤は、下記の特性を具備している。

BET法比表面積 $180 \pm 100 \text{ m}^2/\text{g}$

能はそれ以上向上しないので不経済である。

見掛け密度が 40 g/l 未満の場合は、疎水化処理が不十分であり、 110 g/l を超える場合は、シリカ系微粉末の高い構造性が失われており、ともに流動性向上能が劣る。

圧縮密度も見掛け密度と同様にシリカ系微粉末の構造性を見るための有益な方法である。見掛け密度は、シリカ系微粉末の輸送時の圧力履歴や、測定誤差によって変動した値を与えるのに対し、圧縮密度はそのような誤差が少なく、より正確な値を与える。圧縮密度の上記範囲を超えるものは、見掛け密度と同様な理由によって、流動性向上能が劣る。

シラノール測定量は、表面処理率の尺度であり、2%を超える場合は、シリカ系微粉末の表面に残存するシラノール基が多いため、粉体の流動性向上剤として使用された場合、高温高湿度の環境下で吸湿し、貯蔵中に流動性が低下する。

これら特性の測定法については、実施例中

炭素含有量 5 ± 3 重量%
見掛け密度 $75 \pm 35 \text{ g/l}$
1.5gの試料を 3.4 kg/cm^2
の圧力下に4分間おいたときの

圧縮密度 $200 \pm 35 \text{ g/cm}^3$
シラノール測定量 $1.0 \pm 1.0 \text{ ml}$

(ここでシラノール測定量は、2.0gの試料を25mlのエタノールと75mlの20重量% NaCl水溶液との混合液に分散させてなる分散液のPHを4.0から9.0に変えるのに必要な0.1N水酸化ナトリウム水溶液の測定量を意味している)

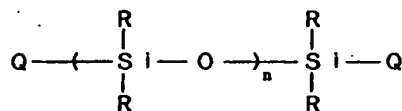
BET法比表面積が $80 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満の場合は、粒子径が大きくなるために、流動性向上能が劣り、 $280 \text{ m}^2/\text{g}$ を超えるものは表面の疎水化処理が困難となり、やはり流動性向上能が劣る。

炭素含有量が2重量%未満の場合は、疎水化処理が不十分のため流動性向上能が劣り、一方、8重量%を超える場合は、流動性向上

でさらに説明する。

本発明の粉体の流動性向上剤は、シリカ系微粉末が

一般式



(式中のR、Q、nは前述どおりである)

で表わされるゾオルガノシロキサンオリゴマーにより高度に疎水化処理されており、大きなかさ容積を保持しているので、粉体に添加混合されたときに粉体の流動性を大きく向上させ、その粉体を長期固野蔵しても流動性がほとんど低下することがない。

本発明の粉体の流動性向上剤は、種々の粉体に適している。

粉体の具体例として肥料、農薬、食品、医薬品、化粧品、粉末消火剤、顔料、充てん剤、粉体塗料、セメント、有機樹脂粉末がある。

これらの粉体への好ましい添加量は、

0.2~0.3重量%程度であり、通常0.5~1重量%である。

また、粉体への添加方法は、粉体に流動性向上剤を添加する方法でも、流動性向上剤に粉体を添加していく方法でも良いが、より効果的な方法は、粉体の一部を前もって流動性向上剤と混合し、これに残りの粉体を加えて混合し、所定の割合にするという方法である。

[実施例]

以下に、本発明実施例と比較例を示す。実施例および比較例中、部とあるのは重量部を意味する。

炭素含有量は試料に、150℃で窒素ガスを流して十分に乾燥した後、燃焼法により求めた。

圧縮密度は1.5gの試料を5mlのシリンドラ状容器に入れ、3.4kg/cm²の圧力下に4分間おいたときの密度により求めた。

粉体および粉体に流動性向上剤を添加混合したものの流動性および貯蔵後の流動性

BET法比表面積	160	m ² /g
炭素含有量	4.1	重量%
見掛け密度	60	g/l
圧縮密度	190	kg/cm ³
シラノール決定量	0.2	ml

この疎水性フュームドシリカ0.7部を、平均粒径1.00μmであり、安息角が29°であるシリコーン樹脂粉末100部に加え、タービュラーミキサーで10分間混合した。

この混合粉末の安息角は、15°であった。

また、この混合粉末を、温度25℃、湿度70%RHの雰囲気下で1ヶ月放置した後の安息角は、15°であり、まったく変化していなかった。

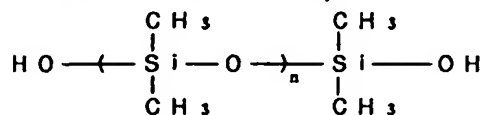
比較例1

実施例1と同様に、シリコーン樹脂粉末100部に対し、市販のジメチルジクロロシランで疎水化処理されたフューム

は、安息角の測定によって求めた。

実施例1

ジメチルジクロロシランに多量の水を添加して得た加水分解物から、低沸点成分を減圧下除去して、一般式



で示されるジメチルシロキサンオリゴマーを得た。

BET法比表面積が220m²/gであり、1重量%の水含有率を有するフュームドシリカ100gを5mlセパラブルフラスコにとり、上記ジメチルシロキサンオリゴマー20gを滴下して、1時間混合した。ついで、これを150℃に昇温し3時間混合して、疎水性フュームドシリカを得た。

この疎水性フュームドシリカの特性は、下記の通りであった。

ドシリカ0.7部を添加して混合した。

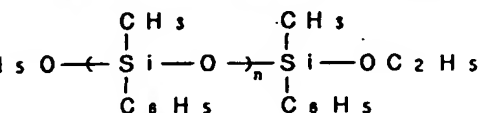
この混合粉末の安息角は19°であった。また、この混合粉末を温度25℃、湿度70%RHの雰囲気下で1ヶ月放置した後の安息角は21°であった。

なお、上記疎水化処理シリカの特性は、下記の通りであった。

BET法比表面積	110	m ² /g
炭素含有量	1.1	重量%
見掛け密度	60	g/l
圧縮密度	220	kg/cm ³
シラノール決定量	1.0	ml

実施例2

メチルフェニルジエトキシシランに、少量の水を添加して得た加水分解物から、低沸点成分を減圧下除去して、一般式



で示され

るメチルフェニルシロキサンオリゴマーを得た。

BET法比表面積が200 m^2/g であり、2重量%の水含有率を有するフュームドシリカ100 g を5 L セパラブルフラスコにとり、上記メチルフェニルシロキサンオリゴマー25 g を滴下して1時間混合した。ついでこの混合物を150 $^{\circ}\text{C}$ に昇温し、反応副生物が除去されるまで、攪拌しながら窒素ガスを流して疎水性フュームドシリカを得た。

この疎水性フュームドシリカの特性は、下記の通りであった。

BET法比表面積	130	m^2/g
炭素含有量	8	重量%
見掛け密度	70	g/L
圧縮密度	192	mg/cm^3
シラノール滴定量	0.2	meq/g

この疎水性シリカ微粉末0.8部を、平均粒径350 μm であり、安息角が

メチルシロキサンオリゴマー40 g および水2 g と混合し、容積5 L を有し、その内の1.5 L は直径15~40 mm を有する磁器球が充填されている磁器製ボールミルに装入した。ボールミルを空転および70 rpm で2時間運転した。ついで、ボールミルの内容物を150 $^{\circ}\text{C}$ で3時間加熱して乾燥することにより、疎水性フュームドシリカを得た。

この疎水性フュームドシリカの特性は、下記の通りであった。

BET法比表面積	165	m^2/g
炭素含有量	4.0	重量%
見掛け密度	200	g/L
圧縮密度	500	mg/cm^3
シラノール滴定量	0.5	meq/g

実施例2と同様に、高密度ポリエチレン粉末合計100部に対し、上記疎水性フュームドシリカ0.8部を添加して混合した。

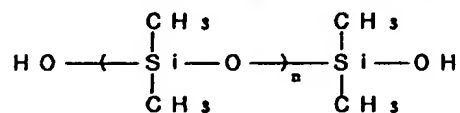
48 $^{\circ}$ である高密度ポリエチレン粉末10部に加えてタービュラーミキサーで混合し、さらに同じ高密度ポリエチレン粉末90部を5分割して添加し、10分間混合した。

この混合粉末の安息角は、30 $^{\circ}$ であった。

また、この混合粉末を、温度25 $^{\circ}\text{C}$ 、湿度70% RHの雰囲気下で1ヶ月放置した後の安息角は31 $^{\circ}$ であり、ほとんど変化していなかった。

比較例2

BET法比表面積が220 m^2/g であり、1重量%の水含有率を有し、見掛け密度が60 g/L であるフュームドシリカ200 g を、実施例1と同じ一般式



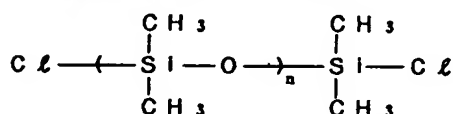
(n は4~12である)で示されるジ

混合粉末の安息角は39 $^{\circ}$ であった。

また、この混合粉末を温度25 $^{\circ}\text{C}$ 、湿度70% RHの雰囲気下で、1ヶ月放置した後の安息角は40 $^{\circ}$ であり、ほとんど変化していなかった。

実施例3

ジメチルシクロルシランに少量の水を添加して得た加水分解物から、低沸点成分を減圧下除去して、一般式、



(式中 n は2~6である)で示されるジメチルシロキサンオリゴマーを得た。

BET法比表面積が300 m^2/g であり、1.5重量%の水含有率を有するフュームドシリカ100 g を5 L セパラブルフラスコにとり、上記ジメチルシロキサンオリゴマー20 g を滴下して、1時間混合した。ついでこの混合物を200 $^{\circ}\text{C}$

に昇温し、反応副生物が除去されるまで、攪拌しながら窒素ガスを流して疎水性フュームドシリカを得た。

この疎水性フュームドシリカの特性は、下記の通りであった。

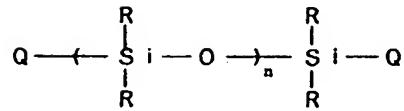
BET法比表面積	200	m ² /g
炭素含有量	4.2	重量%
見掛け密度	60	g/l
圧縮密度	192	kg/cm ³
シラノール滴定量	0.2	meq

この疎水性フュームドシリカ0.8部を、平均粒径4μmであり、安息角が69°である石英粉末10部に加えてタービュラーミキサーで混合し、さらに同じ石英粉末90部を5分割して添加し、10分間混合した。

この混合粉末の安息角は、63°であった。

[発明の効果]

本発明の粉体の流動性向上剤は、一般式



(式中、R、Q、nは前述とおりである)で表わされるジオルガノシロキサンオリゴマーによって疎水化処理されたシリカ系微粉末であり、

BET法比表面積	180±100	m ² /g
炭素含有量	5±3	重量%
見掛け密度	75±35	g/l

1.5gの試料を3.4kg/cm²の圧力下に4分間おいたときの

圧縮密度	200±35	kg/cm ³
シラノール滴定量	1.0±1.0	meq

(ここでシラノール滴定量は、2.0gの試料を25mlのエタノールと7.5mlの20重量%NaCl水溶液との混合液に分散させてなる分散液のPHを4.0から9.0に変えるのに必要な0.1N水酸化ナトリウム水溶液の滴定量を意味している)

という特性を有しているので、種々の粉体の流動性を大幅に向上させることができ、その流動性向上剤を添加した粉体を長期間貯蔵しても流動性がほとんど低下することがないという特徴を有している。

特許出願人

トーレ・シリコン株式会社